### (9) 日本国特許庁 (JP)

#### ⑩特許出願公開

## ⑩公開特許公報(A)

## 昭55—73045

| ⑤Int. Cl.³  G 03 C 1/72      | 識別記号 | 庁内整理番号<br>6791-2H   | ❸公開 昭和55年(1980)6月2Ⅰ |
|------------------------------|------|---------------------|---------------------|
| G 03 F 7/08<br>H 01 L 21/302 | 103  | 7267—2H<br>6741—5 F | 発明の数 2<br>審査請求 未請求  |
| G 03 C 1/52                  | •    | 0141 01             | 田里明小 小明小            |

(全 8 頁)

В

# 

②特 願 昭54-142141

**20**出 願 昭54(1979)11月5日

優先権主張 ②1978年11月4日③西ドイツ (DE)③P2847878.6

②発 明 者 パウル・シュタールホーフエン ドイツ連邦共和国ヴィースパー デン・ヴアルター・ギーゼキング・シユトラーセ28

20

⑪出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン80

個代理人 弁護士ローランド・ゾンデルホフ外1名

زير

明細 書

1 発明の名称

感光性混合物及び該混合物を含有する複写材料

- 2 特許請求の範囲
  - 1. a) 感光性化合物としての1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸又は1,2-ナフトキノンジアジドカルボン酸のエステル又はアミド、
    - b) アルカリ水格液に可格の水不格性フェ ノール樹脂及び
    - c) 少なくとも1個のフェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族ケト化合物を含有する 感光性混合物において、芳香族ケト化合物が ヒドロキシベンザフェノンとホルムアルデヒ ドとの縮合生成物であることを特徴とする、 感光性混合物
  - 2. 縮合生成物が一般式(1):

 $\begin{array}{c|c}
R_2 \\
R_1 \\
HO \\
CO \\
R_4
\end{array}$   $\begin{array}{c|c}
CH_2 \\
HO \\
CO \\
R_5
\end{array}$   $\begin{array}{c|c}
R_4 \\
R_5
\end{array}$   $\begin{array}{c|c}
R_1 \\
R_2 \\
HO \\
CO \\
R_5
\end{array}$ 

〔式中、 R<sub>1</sub> 、 R<sub>2</sub> 、 R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> はそれぞれ水 素原子を表わすか又は OH 基を扱わし、 n は 1~10の数を表わす〕で示される縮合生成 物に相当する、特許請求の範囲第1項記載の 感光性混合物

- 3. 縮合生成物を非揮発性成分の重量に対して 3~20重量をの量で含有する、特許請求の 範囲第1項記載の感光性混合物
- 4. ヒドロキンペングフェノンが1分子中に少なくとも2個のヒドロキン据を含有する、特許財政の範囲第1項配載の感光性混合物
- 5. ヒドロキシペングフェノンが2,3,4‐

(2)

トリヒドロキシ・ベングフェノンである、特許療水の範囲第4項記載の感光性混合物

- 6. 扇支持体と、
  - a) 感光性化合物として1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸又は1,2-ナフトキノンジアジドカルボン酸のエステル又はアミド、
  - b) アルカリ性水溶液に可格の水不溶性フェノール樹脂及び
  - c) 少なくとも1個のフェノール性ヒドロ キシ基を有する芳香族ケト化合物

を含有する感光層とからなる感光性複写材料 において、芳香族ケト化合物がヒドロキシベングフェノンとホルムアルデヒドとの縮合生 成物であることを特徴とする感光性複写材料

3 発明の詳細な説明

本発明は、石版印刷板、複写ラッカ及び該類似物の製造に好適なポジ作業する感光性混合物に関する。

像に応じて露光された範囲が現像液に可溶性

(3)

نتز

明細確に記載されているように、一定の複案環式化合物、例をは2~アザンクログナン・2・オン、インドール、キナグリン及びテトラザールの添加によつて上昇させることができる。また、この分類系も上記した場合と同様の極端に狭い現像範囲を有するにすぎない。

特公昭 4 6 - 4 2 4 4 9 号には、写真感光度を上昇させるための種々の添加剤、例えばトリフェニルメタン染料、ベンズアルデヒド・ロートリルヒドラザン、ハロゲン化炭化水発及びアゲ染料が記載されているが、これらの化合物は顕著な作用を有しない。

最後に、西ドイツ国特許公開公報第 2657922 号には、同じ目的に対する環式酸無水物の添加削が記載されている。また、この場合も、感光 度の明らかな上昇は現像抑制剤のコストに対しての分達成される。

従つて、本発明の課題は、o・ナフトキノンジアジド化合物及びアルカリ可溶性フェノール 樹脂を含有する感光性混合物の感光度を、この 特開昭55-73045(2)

となり、露光されてない 範囲が不溶である感光 性混合物ないしはこの形式の複写材料は久しく 公知である。この種の材料の製造に関しては実 地においてなかんずく o - キノンジアジドを有 する層がなおアルカリ可溶化基を有する樹脂、 例えばフェノール樹脂を含有する感光性化合物 として使用される。

電子ピームに対するの・ナフトキノンジアジド膜の感光度は、米国特許第3661582号

.(4)

وسخت

際他の重要な性質に不利に影響を与えることな しに改善することである。

本発明は、

- a) 感光性化合物としての1,2-ナフトキ ノンジアジドスルホン酸又は1,2-ナフトキ ノンジアジドカルポン酸のエステル又はアミド、
- b) アルカリ性水溶液に可密の水不溶性フェ ノール樹脂及び
- c) 少なくとも1個のフェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族ケト化合物を含有する感光 性混合物から出発する。

本発明による混合物は、芳香族ケト化合物が ヒドロキンペンソフェノンとホルムアルデヒド との縮合生成物であることを特徴とする。

西ドイツ国特許公開公報第2547905号には、ここに記載した種類の、特にポリヒドロキシペンプフェノンを含有する感光性複写材料が記載されている。該化合物は、ホルムアルデヒドと縮合せず、支持体への腐付着を改善するために添加される。これと関連して、感光度を

(6)

高めることは問題ではない。

本発明による混合物及びそれから形成された 彼写層に含有される芳香族ケト化合物は、ペン グフェノン単位がメチレン架橋によつて互いに 結合されている、ヒドロキンペングフェノンと ホルムアルデヒドとの重縮合生成物である。と の場合、少なくとも1個の0H 基はカルポニル 茶を有するC原子に隣接していなければならな い。この優れた稲合生成物は、一般式(i):

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & R_2 \\
R_1 & R_2 \\
R_1 & R_2 \\
R_2 & R_2 \\
R_3 & R_4 \\
R_5 & R_5 \\
\end{array}$$

で示すことができ、この場合  $R_1$  、  $R_2$  、  $R_4$  及 V  $R_5$  はそれぞれ水紫原子を表わすか又は OH

(7)

 $\nu$  o

少なくとも2個の OH 基を1分子中に有する る にドロキシペンプフェノンが一般に優れてロアル 前記ヒドロキシペンプフェノンをホルムコル デヒド水溶液 (38重量 5)と、一般にフェノール性化合物 1 モル当り 1~1.5 モルの量で、有利に酸性触媒の存在下に反応させる。このでで、 化合物を他の 添加剤 なしにか 又は有機溶剤中で互いに縮合させる。重縮合に対する有機溶剤中で互いに 例えばメチルエチルケトン、テトラヒドロフラン及び殊に1,4・ジオキサンが好適である。

酸性触媒としては、例えば塩酸、蓚酸又はp -トルオールスルホン酸が好適である。

重縮合するためには、反応混合物を若干の時間、例えば1時間70℃~100℃に加熱する。一般には縮合生成物は反応溶液から生じ、他の場合には比較的薄い液状混合物を攪拌下に過剰 載の氷水中に少しずつ流し込み、常法で後処理する。 特別昭55-73045(3)

送を表わし、nは1~10の数を表わす。

ペンナフェノン単位は、この製造から明らか なように場合によつては2つのメチレン架橋に よつて互いに結合していてもよい。

ホルムアルデヒドとの反応に好適なヒドロキシペンプフェノンは、フェノール核に少なくとも1つの自由な0・又はp位を有するものである。ホルムアルデヒドとの紹合後に抵加剤として本発明による混合物に特に好適であるヒドロキシペンプフェノンの例は、次のものである:

2 , 3 , 4 - トリヒドロキシ - ペンザフェノン、

2,4-ジヒドロキシ・ペングフエノン、

2 , 4 , 6 - トリヒドロキシ - ペンプフェノ ン、

2 , 3 , 4 , 4' - テトラヒドロキシ - ペンザ フェノン、

2 , 2' , 4 , 4' - テトラヒドロキシ - ペンザ .フェノン、

2 , 4 , 4' - トリヒドロキシ - ペングフェノ

(8)

フェノールホルムアルデヒド樹脂の製造と全く同様に実施される縮合の場合、一般には重縮合生成物の重合体均質混合物が形成される。縮合性核位置、すなわち OH 基に対する空の o - 又はp位のみを有するフェノール性原料物質を使用するならば、一般にメチレン基によつて結合した2つのヒドロキンベンプフェノン単位を有する純粋な反応生成物が形成される。

感光性混合物中のヒドロキンベングフェノン 超合生成物の濃度は、比較的広範な範囲内を変 動することができる。この濃度は、該混合物ないしは複写層の全固体含量に対して一般に4~ 20重量多、有利に6~10重量多である。

1 . 2 - ナフトキノンジアジド化合物としては、スルホン酸誘導体、殊に芳香族ヒドロキシ化合物とのエステルが優れている。スルホン酸基は一般にナフタリン核の 4 - 又は 5 位に存在し、5 - スルホン酸誘導体が優れている。適当なナフトキノンジアジドは、公知であり、例えば西ドイツ国特許第938233号明細書、同

(10)

県1124817号明細番、同第1109521 号明細帯、同第1120273号明細番、同 第1114705号明細費及び同第1543721 号明細帯ならびに先顧である酒ドイツ国等許出 顧明細智第P2742631号及び同第P 2828037号に記載されている。該混合物 中のナフトキノンジアジド化合物の量は、固体 ないしは非揮発性成分の含量に対して一般に 10~30重量多、有利に15~25重量多で ある。

. (11)

れたアルミニウム薄板、例名は機械的又は電気 化学的に粗面化されかつ場合によつては陽極酸 化されたか又は化学的に予備処理されたアルミ ニウム薄板が好ましい。

支持体材料の被覆は、自体公知の方法で、例えばロール又は槽を用いる途布によつてか又は 噴霧又は注入によつて行なわれる。乾燥に基づく層重量の適当な範囲は、1.0~3.0 8/m² である。少ない被優物量は、実際に写真感光度を有利なものとするが、膜強度を減少させかつ 印刷発行部数を減少させる欠点を有する。

感光性複写材料は、露光後に常法で、少量の有機裕削又は湿潤剤を含有していてもよいアルカリ性水溶液で現像される。との現像は、適当な処理器具中での浸資、刷毛塗り、噴霧によつてかあるいは手での刷毛を用いる擦過によつて行なうととができる。

本発明によれば、公知のポジ作業する複写層に対する明らかな感光度の上昇は、同時に顕著に複写技術及び印刷技術の欠点なしに達成され

特開昭55-73045(4)

ポラック及びフェノール変性キシレノール/ホルムアルデヒド・ノポラックである。フェノール樹脂の量は、全ての非揮発性成分の約50~90重量多、有利に65~85重量多の範囲内にある。

(12)

4

る、すなわち複写層の耐現像液性、階調、像の コントラスト又は印刷発行部数の低下は、甘受 する必要は しまければもよ

本発明を次の実施例につき詳説する。

例 1

2 , 3 , 4 - トリヒドロキン・ベングフェノン 1 モルとナフトキノン・(1,2)・ジアジド・(2)・5・スルホン酸クロリド 3 モルとからなるエステル化生成物 0.7 3 重量部2,2′・ジヒドロキン・ジナフチル・(1,1′)・メタン 1 モルとナフトキノン・(1,1′)・ジアジド・(2)・5・スルホン酸クロリド 2 モルとからなるエステル化生成物

0.5 5 重量部

DIN53181の毛管法による軟化点
105℃~120℃を有するクレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラツク 5.33重量部ナフトキノン・(1,2)・ジアジド・(2)・4・スルホン酸クロリド 0.17重量部クリスタルバイオレツト(カラーインデック

(14)

燐酸二水素ナトリウム(無水) 0.3 重量部 9 1 重量部 を用いて現像し、この場合露光した燈範囲を除 去する。こうして製造した印刷版によつてオフ セット印刷機で約150000枚の満足な印刷 物を得ることができる。

前記のように製造した感光性石版印刷板を、 路光試験グレースケールの下で5000♥の金 属ハロゲン化物ランプを用いて103㎝のラン プ距離で25秒間露光した。最適な露光時間は、 ととて使用される10段階の網分解グレースケ ールが酸板を完全に被り値として測定された。 使用された露光試験グレースケールの濃度値は、 相前後してそれぞれ 0.1 5 の段階を有している。 最高の濃度値は、第13段階で1.95である。

同じ印刷版を、但し2.3.4-トリヒドロ キシ・ペンサフェノンとホルムアルデヒドとの 縮合生成物の添加なしに同じ旛厚及び同じ支持 材料で、しかも同じ試験条件下に製造する場合、 使用される10段階の露光グレースケールが現

(16)

特開昭55-73045(5)

ス番号42555) 0.06重量部 及び 以下に記載した2,3,4~トリヒドロキシ - ペンサフエノンとホルムアルデヒドとの縮合 0.68重量部 牛成物 ٤,

エチレングリコールモノメチルエーテル

4 0 重量部

50重量部 及び テトラヒドロフラン 1 0 16 分部 酢物プチル

からなる俗剤合物に俗かす。

との裕族を用いて、電気化学的に粗面化され かつ陽極酸化されたアルミニウムシートを被覆 する。この場合、乾燥物質の層重量は2.3 8/ m2 である。

印刷版を製造するには、こうして得られた印 刷板を透明ポジの下方で解光し、公知方法で次 の密液:

メタ珪酸ナトリウム・9H2O オルト燐酸三ナトリウム・12 H20

3.4 重量部

(15)

像される印刷版を完全に援う露光時間は44秒 である。従つて、感光度は、2,3,4-トリ ヒドロキシ - ペンサフェノン/ホルムアルデヒ ド縮合生成物を複写層に添加することによつて 約768上昇させることができた。

本希明の他の顕著な利点は、該稲合生成物の 添加によつて印刷発行部数も、分離印刷の間の 印刷技術的挙動、例えば水流も、他の複写技術 的性質、例えば防調、像のコントラスト及びな かんずくアルカリ性現像被に対するステンシル の耐蝕膜も、不利に影響を受けることがないこ とである。

ヒドロキシペンサフエノン/ホルムアルデヒ ド確合生成物の製造は、フェノール/ホルムア ルヂヒド - ノポラツクの製造と同様に行なわれ る。例1で使用された2,3,4-トリヒドロ キシ・ペンザフエノンとホルムアルデヒドとの 低分子反応生成物は、過剰のホルムアルデヒド 密液(38重量を)中の2,3,4-トリヒド ロキシ - ペンプフェノンの密液を 1 n 塩酸の存 在下で80℃~100℃に加熱することによつ て比較的簡単に得られる。

メチレン架橋によつて互いに結合した2個の ヒドロキシペングフェノン基からなる縮合生成 物は、比較的短時間後に反応溶液から純粋な形 て生じる。メタノールから再結晶させると、核 縮合生成物は223℃で溶融する。

次の実施例では、感光度の上昇に関して例1 と同様の結果が得られる。判明した短時間の鍵 光時間は、それぞれヒドロキシベンチフェノン /ホルムアルデヒド縮合生成物の添加なしの相 当する彼写層と比較して記載されている。

全ての比較実験は、それぞれ例1と同様の試 験条件下で実施された。 絶対露光時間は、明ら かにランプの型及びランプの距離に応じて変更 可能である。また、次の各実施例の場合も例1 と同様一層短かい露光時間にも拘らず印刷板の 印刷技術的及び複写技術的欠点は確認されない。 全ての実施例において、少なくとも100000 枚刷りの発行部数を得ることができる。・

(18)

特開昭55-73045(6) 4 0 重量部、

例 2

ナフトキノン - (1,2) - ジアジド - (2) - 4 - スルホン酸の 4 - (α,α - ジメチル -ベンジル) - フエニルエステル

0.880重量部、

2,2'-ジヒドロキシ-ジナフチル-(1,1')-メタン1モルとナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリド2モルとのエステル化生成物

0.437重量部、

例1に記載されたノポラック

5.300重量部、

ナフトキノン・(1,2)-ジアジド・(2)
-4-スルホン酸クロリド 0.200重量部、
2,3,4,4'-テトラヒドロキシ・ペン
プフェノンとホルムアルデヒドとの重縮合生成
物 0.640重量部及び

クリスタルパイオレツト 0.0 6 2 重量部を、

エチレングリコールモノメチルエーテル

(19)

10

0.5 6 重量部

- ジアジド・(2) - 5 - スルホン酸クロリド 2 モルとのエステル化生成物 1.4 0 重量部、 例1に記載されたノボラツク 5.3 2 重量部、 クリスタルバイオレット 0.0 6 重量部、 ナフトキノン・(1,2) - ジアジド・(2) - 4 - スルホン酸クロリド 0.18 重重部及び 2,4,4' - トリヒドロキシ・ベンプフェ ノンとホルムアルデヒドとの重縮合生成物

を、

ŧ`

エチレングリコールモノメチルエーテル 4 0 重量部、

 テトラヒドロフラン
 50重量部及び

 酢酸プチル
 8 角骨部

からなる溶剤混合物に溶かす。

この榕液を用いて、電気化学的に粗面化され かつ陽極酸化されたアルミニウム薄板を被覆す る。

露光時間:24秒

、ペンプフェノン/ホルムアルデヒド縮合生成

テトラヒドロフラン 40

40重量部 及び

8重量部

からなる俗剤混合物に俗かす。

この格液を用いて、低気化学的に租面化されかつ陽極酸化されたアルミニウムシートを被優する。

露光時間:29秒

酢酸プチル

ヒドロキシペン グフェノン / ホルムアルデヒド 縮合生成物を添加しない場合、 鄭光時間は 4 4 秒 である。

2,3,4,4'-テトラヒドロキシ・ベン プフエノンとホルムアルデヒドとの縮合生成物 は、例1の記載と同様にフェノール成分と過剰 のホルムアルデヒドとの反応によつて製造され る。 該反応生成物は、種々の縮合度を有する同 族体の樹脂状混合物である。

例 3

2,4-ジヒドロキシ-3,5-ジプロム-ペンプフエノン1モルとナフトキノン-(1.2)

(20)

物を添加しない場合露光時間は35秒である。 例 4

2724

2,3,4-トリヒドロキシ-ベンザフエノン1モルとナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリド2モルとのエステル化生成物 1.2 6 重量部、

2,2'-ジヒドロキシ-ジナフチル-(1,1')-メタン1モルとナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリド2モルとのエステル化生成物

0.700重量部、

例1に記載されたノポラツク

4.9 0 5 重量部、

2 , 4 - ジヒドロキシ - ペンザフェノンとホ ルムアルデヒドとの重縮合生成物

0.600重量部

を、

エチレングリコールモノメチルエーテル

(21)

(22)

特開昭55--73045(7)

40重量部、

テトラヒドロフラン

50重量部 及び

酢酸プチル

8 重量部

からなる格削混合物に格かす。

この俗液を用いて、電気化学的に粗面化され かつ階極酸化されたアルミニウムシートを被覆 する。

解光時間:21秒

ジヒドロキシ・ペングフェノン/ホルムアル デヒド縮合生成物を添加しない場合露光時間は 35秒である。

例 5

2 , 3 , 4 - トリヒドロキシ - ベンザフェノン 1 モルとナフトキノン - ( 1 , 2 ) - ジアジド - ( 2 ) - 5 - スルホン酸クロリド 3 モルとのエステル化生成物 0.7 6 0 重量部、

2,2'-ジヒドロキン-ジナフチル-(1,1')-メタン1モルとナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリド2モルとのエステル化生成物

(23)

この密液を用いて、電気化学的に粗面化され かつ陽極酸化されたアルミニウム薄板を被**優す** る。

露光時間:23秒

トリヒドロキシ・ベングフェノン/ホルムアルデヒド縮合生成物を添加しない場合、露光時間は35秒である。

例 6

2 , 4 - ジェドロキシ - ペンザフエノン 1 モルとナフトキノン - ( 1 , 2 ) - ジアジド - ( 2 ) - 5 - スルホン酸グロリド 2 モルとのエステル化生成物 0.8 9 3 重量部、

2 , 2′-ジェドロキシ-ジナフチル - (1, 1′) - メタン 1 モルとナフトキノン - (1, 2) - ジアジド - (2) - 5 - スルホン酸クロリド 2 モルとのエステル化生成物

0.4 4 6 重量部、

例1に記載されたノポラツク

5.3 2 0 重量部、 クリスタルパイオレツト 0.0 6 1 重量部、 0.6 4 0 重量 形、 軟化点 1 1 2 ℃~ 1 1 8 ℃のフェノール/ホ

軟化点112℃~118℃のフェノール/ホルムアルデヒド・ノボラツク(フェノール含有量14重量を)
 ボリビニルブチラール
 スダンエローGGN(カラーインデックス番号11021)

クリスタルパイオレツト塩基

0.136重量部、

0.690重量部

を、

エチレングリコールモノメチルエーテル

4 0 重量部、

テトラヒドロフラン 50重量部及び

酢酸プチル 10重量部

からなる俗剤混合物に俗かす。

(24)

ナフトキノン・(1,2)・ジアジド・(2)
- 4 - スルホン酸クロリド 0.199重量部及び
2,4,6-トリヒドロキン・ベングフェノ
ンとホルムアルデヒドとの重縮合生成物

0.600重量部

を、

エチレングリコールモノメチルエーテル

40重量部、

テトラヒドロフラン

50重量部 及び

酢酸プチル

10重量部

からなる俗剤混合物に密かす。

この密液を用いて、 電気化学的に粗面化されかつ 関極酸化されたアルミニウム 薄板を被優する。

露光時間: 27秒

トリヒドロキシ - ベングフェノン/ホルムア ルデヒド縮合生成物を添加しない場合には、 35秒の鴛光時間が得られる。

例 7

2,3.4-トリヒドロキシーペングフェノ

(26)

نغذ

特開昭55-73045 (8)

酢酸プチル

8重量部

からなる啓剤混合物に溶かす。

との格液を用いて、針金プラシで機械的に粗 面化されたアルミニウムシートを被覆する。

露光時間:20秒

トリヒドロキシーペングフェノン/ホルムア ルデヒド縮合生成物を添加しない場合、露光時 間は37秒である。

代理人 弁護士 ローランド・サンデルホ

源

例1に記載されたノポラツク

リド2モルとのエステル化生成物

のエステル化生成物

5.4 4 重量部、

0.49重量部、

0.871重量部、

スダンエロー G G N (カラーインデックス番号 1 1 0 2 1 ) 0.0 4 6 重量部入び クリスタルパイオレツト 0.0 7 3 重量部及び 2 , 3 , 4 - トリヒドロキシ・ペンプフェノンとホルムアルデヒドとの縮合生成物

ン 1 モルとナフトキノン - ( 1 , 2 ) - ジアジ

ド・(2)・5・スルホン酸クロリド2モルと

2 , 2' - ジェドロキシ - ジナフチル - (1, 1') - メタン 1 モルとナフトキノン - (1,

2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロ

0.600重量部

を

エチレングリコールモノメチルエーテル

35重量部、

テトラヒドロフラン 45

45重量部 及び

(27)

(28)